

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

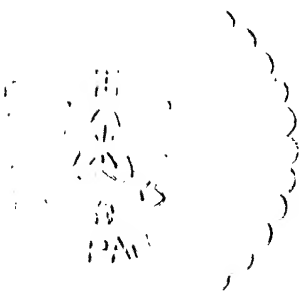
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月20日
Date of Application:

出願番号 特願2003-042536
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-042536]

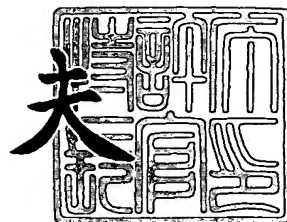
出願人 丸善石油化学株式会社
Applicant(s):



2004年 1月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3109845

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0302

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県船橋市八木が谷 3 - 8 - 1 2

 【氏名】 山岸 孝則

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市出津 7 0 - 1

 【氏名】 及川 知

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区千葉寺町 8 8 6 - 1

 【氏名】 加藤 一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000157603

 【氏名又は名称】 丸善石油化学株式会社

 【代表者】 小野 峰雄

【代理人】

 【識別番号】 100091247

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小林 雅人

 【電話番号】 03-3266-0655

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 054830

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト用ポリマー及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、酸によって分解してアルカリ現像液に可溶となる構造を有する繰り返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰り返し単位を有するレジスト用ポリマーであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量 10 万以上の高分子量成分（ハイポリマー）のピーク面積が、全体のピーク面積に対して 0.1% 以下であることを特徴とするレジスト用ポリマー。

【請求項 2】 原料となる重合性モノマーを含有する溶液と、重合開始剤を含有する溶液とを、各々独立した貯槽に保持し、重合系内に連続的又は断続的に供給してラジカル共重合させることにより製造される請求項 1 に記載のレジスト用ポリマー。

【請求項 3】 少なくとも、酸によって分解してアルカリ現像液に可溶となる構造を有する繰り返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰り返し単位を有するレジスト用ポリマーの製造方法であって、原料となる重合性モノマーを含有する溶液と、重合開始剤を含有する溶液とを、各々独立した貯槽に保持し、重合系内に連続的又は断続的に供給してラジカル共重合させることを特徴とするレジスト用ポリマーの製造方法。

【請求項 4】 原料となる重合性モノマーを含有する溶液と、重合開始剤を含有する溶液とを、各々独立した貯槽から、重合温度に加熱された重合溶媒中に連続的又は断続的に供給し、重合槽内で混合することを特徴とする請求項 3 に記載のレジスト用ポリマーの製造方法。

【請求項 5】 原料となる重合性モノマーを含有する溶液と、重合開始剤を含有する溶液とを、重合の直前で予備混合し、次いで、重合温度に加熱された重合溶媒中に連続的又は断続的に供給することを特徴とする請求項 3 に記載のレジスト用ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体の製造に使用されるレジスト用ポリマー及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は遠紫外線、X線、電子線等の各種放射線を用いる微細加工に好適な、保存安定性に優れたレジスト用ポリマー及びその製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

半導体の製造のために用いられるリソグラフィーにおいては、集積度の増大に伴い、より微細なパターンの形成が求められている。パターンの微細化には露光光源の短波長化が不可欠であるが、現在ではフッ化クリプトン (KrF) エキシマレーザー光 (波長 248 nm) によるリソグラフィーが主流になりつつあり、フッ化アルゴン (ArF) エキシマレーザー光 (波長 193 nm) による線幅 100 nm 以下のリソグラフィーも実用化されようとしている。更には、フッ素ダイマー (F₂) エキシマレーザー光 (波長 157 nm)、極紫外線 (EUV)、X線、電子線等を用いたリソグラフィー技術が開発段階にある。

【0003】

これらのリソグラフィー技術に用いられるレジスト用ポリマーは、非極性置換基を有すると共に、この非極性置換基が酸によって分解してアルカリ現像液に可溶性極性基が発現する構造を有する繰り返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰り返し単位を必須成分とし、必要に応じてレジスト溶剤やアルカリ現像液への溶解性を調節するための非極性の置換基を有する繰り返し単位を含んで構成される。これらの繰り返し単位としては、例えば、露光光源として KrF エキシマレーザーを用いる場合にはヒドロキシスチレン類及びその誘導体が主に用いられており、ArF エキシマレーザーを用いる場合には、ヒドロキシスチレン類が波長 193 nm の光を吸収するため、(メタ) アクリレート類及びその誘導体などが検討されている。

【0004】

このようなレジスト用ポリマーの具体例としては、KrF エキシマレーザーを用いる系では、例えば (メタ) アクリル酸系モノマーとスチレン系モノマーを組

み合わせたコポリマー（例えば、特許文献 1～4 等参照）やヒドロキシスチレンの一部をアセタールで保護したポリマー（例えば、特許文献 5～8 等参照）などが知られており、A r F エキシマレーザーを用いる系では、例えば、ラクトン構造を有する（メタ）アクリル酸系モノマーのコポリマー（例えば、特許文献 9～10 等参照）などが知られている。

【0005】

一方、レジストパターンが微細化するにつれて、レジスト用ポリマーの品質に対する要求が厳しくなっており、特に、ロット間差、反応器差、スケール差の小さい安定したレジスト用ポリマーの製造方法が強く求められている。レジスト用ポリマーの最も一般的な製造方法としては、原料モノマー、重合開始剤及び、必要に応じて連鎖移動剤を重合溶媒に溶解し、加熱重合させる重合法、いわゆる一括重合法が知られている。しかし、一括重合法では、昇温速度を常に一定にコントロールすることが難しく、このため、昇温速度の微妙な変化によって昇温段階でのラジカル発生量に差が生じ、ロットによって分子量分布に差が生じ易いという欠点があった。又、反応器の形状やスケールの異なる系では、同じ昇温速度を再現するために加熱条件を検討・変更する必要があった。更に、一括重合法の場合、例えばロット間、或いは、反応器の形状やスケールの異なる系において同じ昇温速度が再現されたとしても、昇温過程で重合開始剤の一部が分解して発生した微量のラジカルが、重合溶媒中の溶存酸素に捕捉されるため、重合反応のバッチ毎の溶存酸素濃度の違いにより、昇温過程におけるラジカル濃度に差が生じ、重量平均分子量や分子量分布に差が生じ易いという欠点があった。加えて、一括重合法における昇温過程では、ラジカルがごく低濃度で、モノマーが高濃度という状態を経るため分子量が 10 万以上の微量の高分子量成分（ハイポリマー）が生成するという問題があった。

【0006】

昇温速度の影響を受けない重合方法としては、モノマーと、必要に応じて連鎖移動剤を重合溶媒に溶解し、重合温度に加熱した後、重合開始剤を一括又は分割して添加する方法（例えば、特許文献 11 等参照）や、一定時間かけて滴下する方法（例えば、特許文献 12 等参照）が知られているが、これらの方法には、モ

ノマーを重合開始剤なしで重合温度まで加熱するため、微量のハイポリマーが生成するという問題があった。

【0007】

又、重合溶媒と同じ又は異なる溶媒に原料モノマー、重合開始剤及び必要に応じて連鎖移動剤を溶解した溶液を、重合温度に加熱した溶媒中に滴下して重合を行う方法、いわゆる滴下重合法が知られている（例えば、特許文献13～15等参照）。しかしながら、この方法では、滴下の間、モノマーを重合開始剤の共存下に保持するため、微量のハイポリマーが生成するという問題があった。

【0008】

モノマーと重合開始剤の混合溶液中におけるハイポリマーの生成を抑制する方法としては、重合禁止剤を添加する方法が考えられる。しかしながら、ハイポリマーの生成を抑制するために多量の重合禁止剤を添加すると重合反応に影響を及ぼす可能性があり、更に、ArF系の場合、一般に重合禁止剤として用いられるBHT等のフェノール系の化合物は、ポリマー中に残存して波長193nmの光を吸収するため問題があった。又、本発明者等が検討したところによれば、重合禁止剤を添加する代わりに、モノマーと重合開始剤の混合溶液を空気雰囲気下に保持することにより、発生したラジカル種を溶存酸素により消費し、ハイポリマーの生成をある程度抑制することができるが、この方法では爆発や火災のおそれがあり、安全性の面で工業的に実施することができなかった。

【0009】

上記ハイポリマーが生成すると、得られたレジスト用ポリマーのレジスト溶媒やアルカリ現像液への溶解性が悪くなり、又、製造直後は溶解していても、経時保存時にハイポリマーを核として不溶解性の異物が成長し析出してくる場合がある。これらの不溶解分はレジストパターンの欠陥の原因となる可能性が高く、このため、ハイポリマーを含まないレジスト樹脂及びその製造方法の提供が強く望まれていた。

【00010】

【特許文献1】

特開昭59-45439号公報

【特許文献 2】

特開平 5 - 1 1 3 6 6 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 7 - 2 0 9 8 6 8 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 6 5 1 2 0 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 2 - 1 1 5 4 4 0 号公報

【特許文献 6】

特開平 4 - 2 1 9 7 5 7 号公報

【特許文献 7】

特開平 3 - 2 2 3 8 6 0 号公報

【特許文献 8】

特開昭 4 - 1 0 4 2 5 1 号公報

【特許文献 9】

特開平 9 - 7 3 1 7 3 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 1 0 - 2 3 9 8 4 6 号公報

【特許文献 1 1】

特開 2 0 0 1 - 1 0 9 1 5 3 号公報

【特許文献 1 2】

特開 2 0 0 2 - 6 5 0 1 号公報（実施例）

【特許文献 1 3】

特開平 4 - 2 6 9 7 5 4 号公報（実施例）

【特許文献 1 4】

特開平 1 1 - 2 9 5 8 9 4 号公報

【特許文献 1 5】

国際公開第 9 9 / 5 0 3 2 2 号

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記の背景技術に鑑みなされたものであり、その目的は、半導体の製造において使用されるレジスト用ポリマーにおいて、ロット間差、反応器差、スケール差が小さく、且つ、ハイポリマーを含まず、溶解性及び保存安定性に優れ、微細なパターン形成に好適なレジスト用ポリマーと、その製造方法を提供することにある。

【0012】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、滴下重合法において特定の方法により原料モノマー及び重合開始剤を導入することにより、昇温速度の影響を受けることなく系内にモノマーを導入することができると同時に、ハイポリマーの生成を抑制することが可能であり、溶解性及び保存安定性に優れたレジスト用ポリマーが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

即ち本発明は、少なくとも、酸によって分解してアルカリ現像液に可溶となる構造を有する繰返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰返し単位を有するレジスト用ポリマーであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量10万以上の高分子量成分（ハイポリマー）のピーク面積が、全体のピーク面積に対して0.1%以下であることを特徴とするレジスト用ポリマーを提供するものである。

【0014】

又、本発明は、少なくとも、酸によって分解してアルカリ現像液に可溶となる構造を有する繰返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰返し単位を有するレジスト用ポリマーの製造方法であって、原料となる重合性モノマーを含有する溶液と、重合開始剤を含有する溶液とを、各々独立した貯槽に保持し、重合系内に連続的又は断続的に供給してラジカル共重合させることを特徴とするレジスト用ポリマーの製造方法を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、重合可能なエチレン性二重結合を有するモノマーであれば特に制約なく使用し得るが、得られたレジスト用ポリマーは、少なくとも、酸によって分解してアルカリ現像液に可溶となる構造を有する繰り返し単位、より具体的には、非極性置換基が酸によって分解してアルカリ現像液に可溶な極性基が発現する構造を有する繰り返し単位（A）と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰り返し単位（B）を必須成分とし、必要に応じ、レジスト溶剤やアルカリ現像液への溶解性を調節するための非極性の置換基を有する繰り返し単位（C）を含んで構成される。

【0017】

酸によって分解してアルカリ可溶性となる繰り返し単位（A）は、従来よりレジストとして一般的に用いられている構造を意味し、酸によって分解してアルカリ可溶性になる構造を有するモノマーを重合させるか、或いは、アルカリ可溶性の構造を有するモノマーを重合させた後、アルカリ可溶性の構造におけるアルカリ可溶性を有する置換基（アルカリ可溶性基）を、アルカリに溶解せず酸によって分解する置換基（酸解離性基）で保護することにより得ることができる。

【0018】

酸によって分解してアルカリ可溶性になる構造を有するモノマーとしては、アルカリ可溶性基を含有する重合性化合物に、アルカリに溶解せず酸によって分解する保護基が結合した化合物を挙げることができ、例えば、非極性の酸解離性基で保護されたフェノール性水酸基、カルボキシル基やヒドロキシフルオロアルキル基を有する化合物などを挙げることができる。

【0019】

従って、このアルカリ可溶性基を含有する重合性化合物としては、具体的には例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン等のヒドロキシスチレン類；アクリル酸、メタクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-トリフ

ルオロメチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸、カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシルメタクリレート等のエチレン性二重結合を有するカルボン酸類; p-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル) スチレン、2-(4-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル) シクロヘキシル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルアクリレート、2-(4-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル) シクロヘキシル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルアクリレート、5-(2-ヒドロキシ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)メチル-2-ノルボルネンなどのヒドロキシフルオロアルキル基を有する重合性化合物などを挙げるができる。

【0020】

酸によって分解する保護基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-プロピル-2-アダマンチル基、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル基、8-メチル-8-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル基、8-エチル-8-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル基、8-メチル-8-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカニル基、8-エチル-8-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカニル基等の飽和炭化水素基; 1-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、1-iso-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニルオキシエチル基、1-メトキシメチル基、2-エトキシメチル基、1-iso-プロポキシメチル基、1-n-ブトキシメチル基、1-tert-ブトキシメチル基、1-シクロペンチルオキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシメチル基、1-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニルオキシメチル基、tert-ブトキシカルボニル基等の含酸素炭化水素基などを挙げるができる。

【0021】

アルカリ可溶性の構造を有するモノマーを重合させた後、アルカリ可溶性の構造におけるアルカリ可溶性基を、アルカリに溶解せず酸によって分解する置換基で保護する場合は、前記のアルカリ可溶性基を有する化合物をそのまま重合反応に用い、その後、酸触媒のもとでビニルエーテルやハロゲン化アルキルエーテルなどのアルカリに溶解しない置換基を与える化合物と反応させることにより、酸によって分解する保護基を導入することができる。反応に用いる酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、強酸性イオン交換樹脂等を挙げることができる。

【0022】

一方、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰り返し単位(B)を与えるモノマーとしては、例えば、極性基としてフェノール性水酸基、カルボキシル基やヒドロキシフルオロアルキル基を有する化合物などを挙げることができ、具体的には例えばアルカリ可溶性基を含有する重合性化合物として前記説明したヒドロキシスチレン類やエチレン性二重結合を有するカルボン酸類、ヒドロキシフルオロアルキル基を有する重合性化合物、及び、これらに更に極性基が置換したモノマーのほか、ノルボルネン環、テトラシクロドデセン環等の脂環構造に極性基が結合したモノマーなどを挙げることができる。

【0023】

置換基として繰り返し単位(B)に導入される上記極性基としては、ラクトン構造を含むものが特に好ましく、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、1,3-シクロヘキサンカルボラクトン、2,6-ノルボルナンカルボラクトン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン、メバロン酸 δ -ラクトン等のラクトン構造を含む置換基を挙げることができる。又、ラクトン構造以外の極性基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基などのヒドロキシアルキル基などを挙げることができる。

【0024】

更に、必要に応じ含有される、レジスト溶剤やアルカリ現像液への溶解性を調

節するための非極性の置換基を有する繰り返し単位 (C) を与えるモノマーとしては、例えば、極性基を含まない置換又は非置換のアルキル基或いはアリール基、非極性の非酸解離性基で保護された極性基を有する化合物などを挙げることができる。具体的には例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、P-メチルスチレン等のスチレン類；アクリル酸、メタクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、ノルボルネンカルボン酸、2-トリフルオロメチルノルボルネンカルボン酸、カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシルメタクリレート等のエチレン性二重結合を有するカルボン酸に酸安定な非極性基が置換したエステル化合物；ノルボルネン、テトラシクロドデセン等のエチレン性二重結合を有する脂環式炭化水素化合物などを挙げることができる。又、前記カルボン酸にエステル置換する酸安定な非極性置換基の例としては、メチル基、エチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル基、2-アダマンチル基、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基等を挙げることができる。

【0025】

これらのモノマーは、繰り返し単位 (A)、(B) 及び (C) のそれぞれについて1種類若しくは2種類以上を混合して用いることができ、得られるレジスト用ポリマー中の各繰り返し単位の組成比は、レジストとしての基本性能を損なわない範囲で選択することができる。即ち、一般に、繰り返し単位 (A) は10～70モル%であることが好ましく、10～60モル%であることがより好ましい。又、繰り返し単位 (B) の組成比は30～90モル%であることが好ましく、40～90モル%であることがより好ましいが、同一の極性基を有するモノマー単位については、70モル%以下とすることが好ましい。更に、繰り返し単位 (C) の組成比は0～50モル%であることが好ましく、より好ましくは0～40モル%の範囲で選択することが望ましい。

【0026】

又、レジスト用ポリマーの重量平均分子量は、高すぎるとレジスト溶剤やアルカリ現像液への溶解性が低くなり、一方、低すぎるとレジストの塗膜性能が悪くなることから、2,000～40,000の範囲内であることが好ましく、3,0

00～30,000の範囲内であることがより好ましく、4,000～25,000の範囲内であることが特に好ましい。

【0027】

重合反応に用いる重合開始剤としては、一般にラジカル発生剤として用いられているものであれば特に制限されないが、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物；デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、コハク酸パーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物を単独若しくは混合して用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合反応に用いる原料モノマーや、連鎖移動剤の種類、量及び重合温度や重合溶媒等の重合条件に応じて、広い範囲より選択することができる。

【0028】

重合反応においては連鎖移動剤を用いてもよく、例えば、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物を単独若しくは混合して用いることができる。連鎖移動剤は、モノマーと共にモノマー溶液に溶解して使用しても良いし、重合開始剤と共に重合開始剤溶液に溶解して使用しても良い。

【0029】

重合反応に用いる溶媒としては、原料モノマーを溶解させる溶媒、重合開始剤を溶解させる溶媒及び反応容器に張り込む溶媒が挙げられるが、これらは、原料モノマー、重合開始剤及び生成ポリマーを溶解するものであれば特に制限されるものではなく、各々同一であっても異なっても良い。溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グライム、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類； γ -ブチロラクトン等の

ラクトン類等を挙げることができ、これらを単独又は混合して用いることができる。

【0030】

本発明のレジスト用ポリマーは、上記説明をした原料となる重合性モノマーを含有する溶液と、重合開始剤を含有する溶液とを、各々独立した貯槽に保持して重合系に連続的又は断続的に供給してラジカル共重合させて製造することにより、分子量が10万以上の高分子量成分であるハイポリマーの生成が抑制され、ハイポリマーの含有量を0.1%以下とすることができる。ここで、ハイポリマーの含有量は、GPCにより測定される分子量分布において、全体のピーク面積に対するハイポリマーのピーク面積の割合として求めることができる。尚、本発明において、GPCによる分子量分布は、検出器として屈折率検出器(RI)を用い、市販されているポリスチレン標準試料により作成された検量線に基づき算出した。

【0031】

反応系に供給する重合性モノマー溶液中のモノマー濃度、及び、重合開始剤溶液中の重合開始剤の濃度は、生産性の面而言えば高い方が好ましいが、濃度があまりにも高すぎると溶液粘度が高くなって操作性が悪くなったり、重合性モノマー又は重合開始剤が析出する場合がある。従って、各モノマー及び重合開始剤が十分に溶解し、且つ、滴下中に析出することがない濃度を選択することが好ましい。具体的な濃度は、各溶液の溶質と溶媒の組み合わせ等により異なるが、通常、全モノマーの合計濃度及び重合開始剤濃度が、例えば各々5～60質量%、好ましくは、10～50質量%の範囲となるように調製する。

【0032】

又、上記各溶液を加熱することにより、重合性モノマーや重合開始剤の溶解度が向上するため、より高濃度の溶液を調製することができる。しかしながら、温度が高すぎると重合開始剤が分解したり、ハイポリマーが生成するため、滴下溶液の温度は通常、例えば50℃以下、好ましくは40℃以下とする。

【0033】

本発明においては、重合性モノマー溶液及び重合開始剤溶液は、重合系内、即

ち、あらかじめ重合温度に加熱された重合溶媒中にフィードされるため、従来の滴下重合法と同等に昇温速度の影響を受けにくく、ロット間差、反応器差、スケール差の小さい安定したレジスト用ポリマーが得られる。

【0034】

反応容器に張り込む重合溶媒の量は、攪拌が可能な最低量以上であればよいが、初期張り込み量が必要以上に多いと、供給できるモノマー溶液量が少なくなり、生産効率が低下するため好ましくない。通常は、最終仕込量（即ち、初期仕込量、モノマー溶液及び重合開始剤溶液の総量）に対して、例えば容量比で $1/20$ 以上、好ましくは $1/10 \sim 1/2$ 程度の範囲から選択する。

【0035】

重合温度は、使用する重合溶媒の沸点、重合開始剤の半減期温度等により異なるが、必要以上に高温にすると、モノマー及びレジスト用ポリマーの安定性の点で問題があるので、好ましくは $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $70 \sim 100$ 度の範囲で選択する。又、重合温度は、モノマー溶液及び重合開始剤溶液のフィードにより系内の温度が低下しないよう管理し、好ましくは設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、特に好ましくは設定温度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内に保持する。

【0036】

重合性モノマー溶液及び重合開始剤溶液は、貯槽から各々独立に重合槽に供給しても良いし、重合の直前で予備混合して供給してもよい。モノマー溶液と重合開始剤溶液の供給速度は、所望の分子量分布を有するレジスト用ポリマーが得られるように、それぞれ独立して設定することができる。二液の供給速度をどちらか一方或いは両方とも変化させることで、狭分散から多分散まで広範な分子量分布を持つレジスト用ポリマーを再現性よく得ることも可能である。又、二液はできるだけゆっくりと供給した方が、重合系内のモノマーの組成と温度及びラジカル濃度を一定に保つことができ、これにより、重合初期と重合終期に生成するレジスト用ポリマーの組成及び分子量の変化を小さくすることができる。

【0037】

しかしながら、供給速度があまりに遅いと、フィードにかかる時間が長くなって時間当たりの生産効率が悪くなり、又、安定性の低いモノマーについてはモノ

マー溶液の劣化が問題となる場合があるので、各溶液のフィード時間は、各々 0.5～20 時間、好ましくは 1～10 時間の範囲から選択する。又、二液のフィード開始順序に特に制限はないが、二液同時又は重合開始剤溶液を先にフィードすることが好ましい。

【0038】

重合反応は、モノマー溶液及び重合開始剤溶液のフィードと共に開始され、継続されるが、フィード終了後も一定時間重合温度を維持しながら熟成し、残存する未反応モノマーを反応させることが好ましい。尚、熟成時間は 6 時間以内、好ましくは 1～4 時間の範囲から選択する。熟成時間が長すぎると時間当たりの生産効率が低下し、又、ポリマーに必要な以上の熱履歴がかかるため好ましくない。

【0039】

上記重合反応により得られた本発明のレジスト用ポリマーは、重合反応液を貧溶媒単独、若しくは貧溶媒と良溶媒の混合溶媒に滴下して析出させ、更に必要に応じて洗浄することにより、未反応モノマー、オリゴマー、重合開始剤及びその反応残渣物等の不要物を除去し、精製することができる。貧溶媒としては、ポリマーが溶解しない溶媒であれば特に制限されないが、例えば、水やメタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素類等を用いることができる。又、良溶媒としては、モノマー、オリゴマー、重合開始剤及びその残渣物が溶解する溶媒であれば特に制限されないが、製造工程の管理上、重合溶媒と同じものが好ましい。

【0040】

精製後のレジスト用ポリマーには精製時に用いた溶媒が含まれているため、減圧乾燥したのちレジスト溶媒に溶解するか、若しくはレジスト溶媒や重合溶媒等の良溶媒に溶解した後、必要に応じてレジスト溶媒を供給しながら、その他の溶媒を減圧下で留去するなどしてレジスト溶液に仕上げられる。レジスト溶媒としては、レジスト用ポリマーを溶解するものであれば特に制限されないが、通常、沸点、半導体基板やその他の塗布膜への影響、リソグラフィーに用いられる放射線の吸収を勘案して選択される。一般的に用いられるレジスト溶媒の例としては、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルアミル

ケトン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン等の溶媒が挙げられる。レジスト溶媒の使用量は特に制限されないが、通常、レジスト用ポリマー 1 重量部に対して 1 重量部～20 重量部の範囲である。

【0041】

このレジスト溶液に、感放射線性酸発生剤及び放射線に暴露されない部分への酸の拡散を防止するための含窒素化合物等の酸拡散制御剤を添加して、レジスト組成物に仕上げることができる。感放射線性酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物等、一般的にレジスト用原料として使用されているものを用いることができる。レジスト組成物には、更に必要に応じて、溶解抑止剤、増感剤、染料等レジスト用添加剤として慣用されている化合物を添加することができる。

【0042】

レジスト組成物中の各成分（レジスト溶媒を除く）の配合比は、一般に、ポリマー濃度 10～50 質量%、感放射線性酸発生剤 0.1～10 質量%、酸拡散制御剤 0.001～10 質量%の範囲から選択される。

【0043】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0044】

実施例中、濃度を表す%は、ハイポリマーの含有量（%：面積百分率）を除き、特に定義のない限り質量基準である。又、得られたレジスト用ポリマーの中のハイポリマーの定量、及び、保存安定性の評価は、次に示す方法で実施した。

【0045】

（1）レジスト用ポリマー中のハイポリマーの定量方法

レジスト用ポリマー中のハイポリマーは、GPCにより定量した。分析条件及び定量方法は以下の通りである。

装 置： 東ソー製GPC8020

検出器: 示差屈折率 (RI) 検出器

カラム: 昭和電工製 KF-804L (×3本)

試料量: 重量終了後の重合液をサンプリングし、得られたポリマー溶液が 1% となるように、テトラヒドロフランで希釈して試料を調整した。

定量: GPC に、上記試料を $15\mu\text{l}$ 注入し、目的とするポリマーのピーク面積 A_p を求め、次いで、上記試料を $150\mu\text{l}$ 注入し、ハイポリマーピークの面積 A_h を求めた。この結果から次の計算式に基づいてポリマー中のハイポリマーの含有量 (%) を算出した。

【式 1】

$$\text{ハイポリマーの含有量 (\%)} = \frac{A_h}{(A_p \times 10) + A_h} \times 100$$

【0046】

(2) レジスト用ポリマーの保存安定性評価方法

レジスト用ポリマーの 15% プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (以下、「PGMEA」と記す。) 溶液を調製し、3ヶ月間室温にて保管後の液中パーティクルを測定した。

装置: リオン社製 KS-40B

評価: パーティクルサイズ $0.2\mu\text{m}$ 以上の異物が $100\text{個}/\text{ml}$ 未満の場合を○、 $100\text{個}/\text{ml}$ 以上 $1,000\text{個}/\text{ml}$ 未満の場合を△、 $1,000\text{個}/\text{ml}$ 以上の場合を×とした。

【0047】

実施例 1

共重合体 1 の製造:

窒素雰囲気を保ったタンクにメチルエチルケトン (以下、「MEK」と記す) 4800g を仕込み、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰返し単位 (B) {以下、実施例において化合物の先頭に付されている (B) は同意である。} としての 5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (以下、「NLA」と記す) 2080g 、酸によって分解してアルカリ可溶性となる繰返し単位 (A) {以下、実施例において化合物の先頭に付さ

れている (A) は同意である。I としての 2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート (以下、「EAM」と記す) 2480 g を溶解してモノマー溶液を調製した。又、窒素雰囲気にした別の容器に MEK 700 g 及びアゾビスイソブチロニトリル (以下、「AIBN」と記す) 80 g を仕込んで溶解し、開始剤溶液を調製した。窒素雰囲気にした重合槽に、MEK 3500 g を投入して攪拌しながら 80℃ に昇温した後、温度 25～30℃ に保ったモノマー溶液及び重合開始剤溶液を、各々 4 時間かけて 80℃ に保った重合槽内にフィードした。フィード終了後、重合温度を 80℃ に保ったまま 2 時間熟成させ、室温まで冷却して重合液を取り出した。得られた重合液を 70 kg の含水メタノールに滴下してポリマーを沈殿させ、ろ過した。得られたウェットケーキをメタノール 70 kg で洗浄してろ過した後、MEK に再溶解し、キュノ社製フィルター 40 QSH に通液して微量金属を除去した。次いで、減圧下で加熱して MEK を追い出しながら PGMEA を投入して溶媒置換し、ポリマー 15% を含む PGMEA 溶液を調製した。得られたポリマーの性状、ハイポリマーの含有量及び PGMEA 溶液の保存安定性の評価結果を表 1 に示す。

【0048】

実施例 2

共重合体 2 の製造:

窒素雰囲気にしたタンクに MEK 8000 g を仕込み、(B) NLA2080 g、(A) EAM2480 g、(B) ヒドロキシアダマンチルアクリレート (以下、「HAA」と記す) 2220 g を溶解してモノマー溶液を調製した。又、窒素雰囲気にした別の容器に MEK 1000 g と AIBN 110 g を仕込んで溶解し、開始剤溶液を調製した。窒素雰囲気にした重合槽に、MEK 5000 g を投入して攪拌しながら 80℃ に昇温した後、温度 25～30℃ に保ったモノマー溶液及び重合開始剤溶液を、各々 4 時間かけて 80℃ に保った重合槽内にフィードした。フィード終了後、重合温度を 80℃ に保ったまま 2 時間熟成させ、室温まで冷却して重合液を取り出した。得られた重合液を 100 kg の含水メタノールに滴下してポリマーを沈殿させ、ろ過した。得られたウェットケーキをメタノール 100 kg で洗浄してろ過した後、MEK に再溶解し、キュノ社製フ

フィルター 40 QSH に通液して微量金属を除去した。次いで、減圧下で加熱して MEK を追い出しながら PGMEA を投入して溶媒置換し、ポリマー 15 % を含む PGMEA 溶液を調製した。得られたポリマーの性状、ハイポリマーの含有量及び PGMEA 溶液の保存安定性の評価結果を表 1 に示す。

【0049】

実施例 3

共重合体 3 の製造:

窒素雰囲気中に保ったタンクに MEK 7000 g を仕込み、(B) 5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (以下、「NLM」と記す) 2220 g、(A) EAM 2480 g、メタクリル酸 90 g を溶解してモノマー溶液を調製した。又、窒素雰囲気中に保った別の容器に MEK 700 g と AIBN 80 g を仕込んで溶解し、開始剤溶液を調製した。窒素雰囲気中に保った重合槽に、MEK 3300 g を投入して攪拌しながら 80℃ に昇温した後、温度 25 ~ 30℃ に保ったモノマー溶液及び重合開始剤溶液を、各々 4 時間かけて 80℃ に保った重合槽内にフィードした。フィード終了後、重合温度を 80℃ に保ったまま 2 時間熟成させ、室温まで冷却して重合液を取り出した。得られた重合液を 80 kg の含水メタノールに滴下してポリマーを沈殿させ、ろ過した。得られたウェットケーキをメタノール 80 kg で洗浄してろ過した後、MEK に再溶解し、キュノ社製フィルター 40 QSH に通液して微量金属を除去した。次いで、減圧下で加熱して MEK を追い出しながら PGMEA を投入して溶媒置換し、ポリマー 15 % を含む PGMEA 溶液を調製した。得られたポリマーの性状、ハイポリマーの含有量及び PGMEA 溶液の保存安定性の評価結果を表 1 に示す。

【0050】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 ~ 3 において、モノマー溶液と重合開始剤溶液を混合してフィードした以外はそれぞれ同様の手順により重合及び PGMEA 溶液の調製を行い、比較例 1 ~ 3 とした。得られたポリマーの性状、ハイポリマーの含有量及び PGMEA 溶液の保存安定性の評価結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

	組成(mol%)					GPC 分析		ハイポリマー		保存安定性
	NLA	NLM	EAM	HAA	MA	Mw	Mw/Mn	含有量%	Mw	
実施例 1	49	—	51	—	—	8,400	2.04	不検出	—	○
実施例 2	34	—	33	33	—	10,300	1.97	不検出	—	○
実施例 3	—	49	46	—	5	8,000	1.61	不検出	—	○
比較例 1	50	—	50	—	—	8,400	2.05	0.33	249,000	×
比較例 2	33	—	33	34	—	10,400	1.95	0.58	281,000	×
比較例 3	—	49	46	—	5	7,900	1.63	0.26	257,000	×

【0052】

この結果から明らかなように、モノマーと重合開始剤を混合して供給する従来の方法ではハイポリマーが生成し、保存期間中に不溶解性の異物の成長が認められた。一方、本発明においては、重合性モノマー溶液と重合開始剤溶液を各々独立してフィードすることにより、ハイポリマーが発生せず、保存安定性に優れたレジスト用ポリマーが得られることがわかる。

【0053】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の滴下重合法と同等に昇温速度の影響を受けにくいため、ロット間差、反応器差、スケール差の小さい安定したレジスト用ポリマーが得られると同時に、ハイポリマーを含まないため、溶解性に優れ、経時保存時においても不溶解性の異物の成長が見られず、安定で、微細なレジストパターンの形成に好適なレジスト用ポリマーを提供することができる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 従来技術の難点を解消し、半導体の製造において使用されるレジスト用ポリマーにおいて、ロット間差、反応器差、スケール差が小さく、且つ、ハイポリマーを含まず、溶解性及び保存安定性に優れ、微細なパターン形成に好適なレジスト用ポリマーと、その製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明のレジスト用ポリマーは、少なくとも、酸によって分解してアルカリ現像液に可溶となる構造を有する繰返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰返し単位を有するレジスト用ポリマーであって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される分子量分布において、分子量10万以上の高分子量成分（ハイポリマー）のピーク面積が、全体のピーク面積に対して0.1%以下であることを特徴とするものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 2 5 3 6
受付番号	5 0 3 0 0 2 7 2 5 5 0
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 2 月 20 日
-------	------------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 2 5 3 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 1 5 7 6 0 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区八丁堀 2 丁目 2 5 番 1 0 号

氏 名

丸善石油化学株式会社